



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der  
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0 718 237 B 1**

⑩ **DE 695 17 289 T 2**

⑨ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 01 B 33/40**  
C 01 B 33/44

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 695 17 289.1  
⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen: 95 112 890.9  
⑨⑥ Europäischer Anmeldetag: 16. 8. 1995  
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 26. 6. 1996  
⑨⑦ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 31. 5. 2000  
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28. 12. 2000

- ③① Unionspriorität:  
31691394 20. 12. 1994 JP
- ⑦③ Patentinhaber:  
Hojun Kogyo Co., Ltd., Annaka, Gunma, JP
- ⑦④ Vertreter:  
Patentanwälte Dr. Solf & Zapf, 81543 München
- ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

- ⑦② Erfinder:  
Kondo, Mitsuji, Kuroiso-shi, Tochigi, JP

⑤④ Verfahren zur Aktivierung von Ton und aktiviertem Ton

**DE 695 17 289 T 2**

**DE 695 17 289 T 2**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

17.08.00

Patentanmeldung Nr.  
95 112 890.9  
Veröffentlichung Nr.  
0 718 237  
Hojun Kogyo Co., Ltd.  
M 3636 DE/III/hn

#### GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aktivieren von Smektit-Tonen und durch dieses Verfahren erhaltene aktivierte Smektit-Tone. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren, um Smektit-Tone quellbar und/oder dispergierbar in einer nicht-wäßrigen Lösung zu machen, welche einen darin gelösten anorganischen Elektrolyt, wie Salzlauge (beispielsweise Meerwasser) enthält, oder ein Zement/Wasser-System (z.B. Mörtel oder Beton), welches nicht fähig ist, Smektit-Tone zu quellen, und betrifft durch dieses Verfahren aktivierte Smektit-Tone.

#### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Typisch für Smektit-Tone ist Bentonit, welcher hauptsächlich Montmorillonit als Mineralton enthält. Er besitzt eine außergewöhnliche Quellkraft oder Dispergierfähigkeit in Wasser unter Erhöhung seines Volumens um ein Mehrfaches seines Eigenvolumens beim Quellen mit Wasser unter Ausbildung eines halbfesten Gels oder einer hochviskosen kolloidalen Dispersion. Jedoch ist das Medium, in welchem Bentonit solch eine hohe Quellkraft oder Dispergierfähigkeit zeigt, auf ein Frischwassersystem beschränkt, enthaltend keinen oder nur wenig Elektrolyt, und es existiert keine Technik zum Quellen von Smektit-Tonen, wie Bentonit, mit einer wäßrigen Elektrolytlösung, enthaltend einen anorganischen Elektrolyt in hoher Konzentration, wie Salzlauge (z.B. Meerwasser), ein Mörtel/Wasser-

17.08.00

System oder ein Beton/Wasser-System. Ein herkömmliches Verfahren zum Dispergieren von Smektit-Tonen, z.B. Bentonit, in solch einer wäßrigen Elektrolytlösung umfaßt das Quellen eines Smektit-Tons mit frischem Wasser, nachfolgendes Dispergieren und Zugabe eines anionischen oberflächenaktiven Mittels zu der Dispersion, wie Natriumalkylsulfat, Natriumalkansulfonat oder Natriumhumat; einem kondensierten Phosphat, wie Tetranatriumpyrophosphat oder Natriumhexametaphosphat, oder eines Polyelektrolyts, wie Natriumpolyacrylat, oder einem partiellen Hydrolyseprodukt von Polyamid, um die elektrostatische Abstößungskraft unter den Tonteilchen zu erhöhen und um dadurch die Teilchen zu kolloiden Teilchen zu dispergieren. Da die auf diese Weise erhaltene Dispersion eine ungenügende Viskosität besitzt, war es Praxis, falls eine hohe Viskosität erforderlich ist, die Viskosität auf einen gewünschten Pegel durch Zugabe einer großen Menge einer teuren Substanz, wie Xanthangummi, zu erhöhen. Zur Zeit sind keine Mittel zugänglich, mit denen ein Smektit-Ton vollständig seinen charakteristische Quellkraft in einer wäßrigen Elektrolytlösung zeigen kann. Beispielsweise enthält Nature, Band 173, Nr. 4397, S. 255-256 (1954), einen Artikel mit dem Titel "Crystalline Swelling of Montmorillonite - Use of Electrolyte for Swell Control", welcher erklärt, daß das Quellen von Natriummontmorillonit in einer wäßrigen Natriumchloridlösung mit einer Konzentration von nicht weniger als 0,3 N (etwa 1,8%, bezogen auf Massenbasis) ein begrenztes kristallines Quellen ist.

während die Charakteristik von Smektit-Tonen, welche vorteilhaft industriell genutzt wird, das sogenannte osmotische Quellen ist, welches von einer bemerkenswerten Volumenausdehnung weit über das kristalline Quellen hinaus begleitet ist, können Smektit-Tone das osmotische Quellen in einer wäßrigen Elektro-

17.08.00

lytlösung aufgrund des dehydratisierenden Effekts und des Effekts der Ladungsneutralisierung eines Elektrolyts für kolloide Teilchen nicht zeigen.

S. Olejnik, A.M. Posner und J.P. Quirk, Clays and Clay Minerals, Band 22, S. 361-365 (1974), untersuchten das Quellen von Montmorillonit in einem polaren organischen Lösungsmittel, dessen Dipolmoment ungefähr demjenigen von Wasser entspricht, und dessen relative Dielektrizitätskonstante höher ist als diejenige von Wasser, und berichteten, daß Montmorillonit das osmotische Quellen nur in Formamid  $\text{HCO-NH}_2$  und N-Methylformamid  $\text{HCO-NH(CH}_3\text{)}$  zeigt. Jedoch haben die Erfinder bestätigt, daß diese Flüssigkeiten keine Wirkung besitzen, um Smektit-Tone zu aktivieren, so daß sie das osmotische Quellen in einer wäßrigen Elektrolytlösung zeigen. Diese organischen Lösungsmittel besitzen eine hohe relative Dielektrizitätskonstante und sind protonische Lösungsmittel, wie aus deren Molekularformeln ersichtlich ist, und es wird angenommen, daß sie sich wie Wasser gegenüber einem Elektrolyt verhalten.

Organischer Ammoniumbentonit, erhalten durch Kationen-Austauschbehandlung von Bentonit mit einem langkettigen Fettsäureammoniumion, z.B. einem Octadecylammoniumion, kann aktiviert werden durch Zugabe einer hochpolaren Substanz mit niedrigem Molekulargewicht, wie Methanol oder Ethanol, und wird dadurch mit einer organischen Flüssigkeit weitgehend quellbar gemacht, wie von R.E. Grim, Clay Mineralogy, S. 266, McGraw-Hill Book Co., Inc. (1953), berichtet wird. Heutzutage werden kommerziell organischer Ammoniumbentonit, sogenannter organophiler Bentonit, als Verdickungsmittel für Farben mit organischen Lösungsmitteln oder Drucktinten oder als Gelierungsmittel für Schmiermittelfett zugegeben, unter dem Han-

17.08.00

delsnamen "Organite" (hergestellt durch Nihon Yuki Nendo K.K.), "S-Ben" (hergestellt durch Nihon Yuki Nendo K.K.), "Orben" (hergestellt durch Shiraishi Kogyo K.K.), "Bentone" (hergestellt durch Rheox Inc., USA) oder "Clytone" (hergestellt durch Southern Clay Products, Inc.). Bei Verwendung solch eines organophilen Bentonits ist eine kombinierte Verwendung mit einem hochpolaren Additiv, wie Methanol, Ethanol, Aceton oder Propylencarbonat, weit verbreitet. Obwohl er völlig wasserabstoßend ist, ist der organophile Bentonit nur auf mittel- bis niedrigpolare organische Flüssigkeiten anwendbar, wie auf Mineralspiritus, Toluol, Xylol, Dioctylphthalat und Petroleumschmierölen, und ist im wesentlichen benetzbar, nicht quellbar und nicht dispergierbar mit einer wäßrigen Elektrolytlösung, wie Salzlauge oder Zementaufschlämmung.

Die Quellkraft und kolloidale Dispergierfähigkeit von Bentonit in einem Frischwassersystem wurde in der zivilen Ingenieurstechnik für eine Stabilisierungsflüssigkeit bei der Erdbohrung oder als Bohrflüssigkeit beim Bohren eines Ölbohrlochs, einer geothermischen Quelle, einer Quelle usw. verwendet. Jedoch ist die Bentonit-Stabilisierungsflüssigkeit für die Erdbohrung oder die Bohrlochflüssigkeit ernstlich verschlechtert, wenn sie in Berührung mit salzhaltigem Untergrundwasser (z.B. Salzlauge) beim Offshore-Bohren an einem Kontinentalschelf oder einem Küstenbereich tritt.

Bentonit wurde als Zement-Stabilisierungsmittel (cement group) zur Verhinderung der Sedimentation von Zement verwendet, jedoch flocken Bentonitteilchen aufgrund von aus dem Zement eluiertem Alkali aus und erschweren die Steuerung der Fluidität des Vergußmörtels. Es ist weiterhin unmöglich, Bentonit einem

Vergußmörtel in hoher Konzentration einzuverleiben, um die Abdichteigenschaften zu verbessern.

Quellbare Tone, wie Bentonit, sind von extremer Wichtigkeit als Komponente, um Boden wasserundurchlässig zu machen, und werden als Dichtungsmittel zur Verhinderung von Wasserverlust aus Seitenwänden oder Böden von Gruben, Reservoirs und Teichen verwendet. Sie finden auch Verwendung als Bodenkonditionierer unter Bildung einer wasserundurchlässigen Schicht, um eine Wasserverschmutzung durch industrielle Abfälle und Müllgruben zu vermeiden. Bei jeder Anwendung sind sie nur für frisches Wasser wirksam, und deren Wasserundurchlässigkeit ist nicht ausreichend gegen einen Angriff von Salzlauge, wie Meerwasser.

Eine Technik zum Legen geosynthetischer Ton-Zwischenlagen wird verwendet, um Untergrundstrukturen vor dem Eindringen von Grundwasser zu bewahren, wobei die geosynthetischen Ton-Zwischenlagen aus einem laminierten Material bestehen, die aus einer Geomembran aus dauerhaftem synthetischen Harz und einer Schicht feiner Bentonitteilchen zusammengesetzt ist. Bei Verwendung an Stellen, die als Angriff für Salzlauge, wie Meerwasser, dienen, müssen die geosynthetischen Ton-Zwischenlagen mit frischem Wasser zuvor gequollen werden, wodurch die Durchführung der Technik erschwert wird.

Die zuvor genannten praktischen Nachteile von Smektit-Tonen werden der Tatsache zugeschrieben, daß Smektit-Tonmineral (die Hauptkomponente von Smektit-Tonen) zu einem hydrophoben Kolloid gehört und in der Natur durch Wirkung eines Elektrolyts ausflockt und nicht kolloidal wird.

#### INHALT DER ERFINDUNG

Ein Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zum Beseitigen der zuvor genannten Nachteile von Smektit-Tonen sowie aktivierte Smektit-Tone, die frei von diesen Nachteilen sind. Das heißt, das Ziel ist die Schaffung eines Verfahrens zur Aktivierung von Smektit-Tonen, so daß sie quellbar mit und/oder dispergierbar in einer wäßrigen Elektrolytlösung im selben Ausmaß sind als mit und/oder in frischem Wasser, und die Schaffung von aktivierten Smektit-Tonen. Die Quellkraft von Smektit in Wasser ist eingeschoben als Wechselwirkung zwischen austauschbaren Kationen (beispielsweise Natriumion, Magnesiumion und Calciumion) und Wassermolekülen, welche beide an interlaminalen Stellen von Gitterschichten und Oberflächen der Gitterschichten vorhanden sind. Spezifischer wirken wechselseitig im interlaminalen Raum die Hydratisierungskraft von Wassermolekülen auf die austauschbaren Kationen, das Dipolmoment von Wassermolekülen, die Wasserstoffbindungskraft zwischen Wasserstoffatomen und Sauerstoffatomen von Wassermolekülen, die elektrostatische Anziehung zwischen austauschbaren Kationen und negativ geladenen Kristallschichten und ähnliche eine Wirkung aufeinander aus.

Die Erfinder haben nach einer Substanz gesucht, die fähig ist zur Erhöhung der Quellkraft von Smektit-Tonen in einer wäßri-

gen Elektrolytlösung, und zwar aus einer Gruppe polarer Substanzen mit einer starken Affinität zu anorganischen Kationen, um anorganische Elektrolyten aufzulösen, und welche auch die Fähigkeit besitzt, Wasser unbegrenzt zu lösen oder unbegrenzt in Wasser lösbar zu sein, und haben als Ergebnis festgestellt, daß N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Dimethylsulfoxid die Forderung erfüllen. All diese organischen Verbindungen besitzen eine höhere relative Dielektrizitätskonstante (higher relative permittivity) als diejenige von Alkoholen, und wie aus deren Molekularstruktur ersichtlich ist, sind sie aprotische polare Lösungsmittel ohne Wasserstoff-abgebende Eigenschaften.

Ein Mittel zum Erreichen des Ziels der Erfindung ist ein Verfahren zum Aktivieren von Smektit-Tonen, bei welchem Smektit-Tone zu Pulver, Granulaten oder Wasser enthaltender Paste geformt werden, und wenigstens ein aprotisches polares Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Dimethylsulfoxid, in Form einer Flüssigkeit oder einer wäßrigen Lösung zugegeben wird und sorgfältig gemischt wird, um in den Smektit-Tonen absorbiert zu werden.

Ein anderes Mittel ist ein Verfahren zum Aktivieren von Smektit-Tonen, bei welchem gepulverte Smektit-Tone zu einer wäßrigen Elektrolytlösung zugegeben werden, in welche zuvor eine adäquate Menge eines aprotischen polaren Lösungsmittels mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen aufgelöst wurde. Ein weiteres Mittel ist ein Verfahren von Aktivieren von Smektit-Tonen, bei welchem gepulverte Smektit-Tone zu einer wäßrigen Elektrolytlösung zugege-



ben werden, um eine Suspension ausgeflockter Teilchen zu erhalten, und anschließend eine adäquate Menge eines aprotischen polaren Lösungsmittels mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen zu der Suspension zugegeben wird.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines aktivierten Smektit (einschließlich eines synthetischen Silikats mit einer Smektitstruktur), welches darin eine adäquate Menge eines aprotischen polaren Lösungsmittels mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen absorbiert enthält.

#### GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die in der Erfindung verwendbaren Smektit-Tone schließen Tonmineralien, wie Montmorillonit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hectorit und Stevensit, ein, und natürliche Tone, umfassend diese Tonmineralien als wesentliches Element und synthetische Silikate (z.B. Laponit) mit einer ähnlichen Schichtkristallstruktur.

Die aprotischen polaren Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen sind Verbindungen mit starker Polarität, besitzen keine Protonen-abgebenden Eigenschaften und besitzen eine höhere relative Dielektrizitätskonstante als diejenige von Alkoholen, wie Verbindungen mit einer Dimethyl-substituierten Aminogruppe, z.B. N,N-Dimethylformamid (im folgenden als DMF abgekürzt), N,N-Dimethylacetamid (im folgenden als DMA abgekürzt); 1,2-Diolcarbonsäureester, z.B. Ethylencarbonat und Propylencarbonat, und Verbindungen, die kein an ein Sauerstoffatom gebunde-

9 17.08.00

nes Wasserstoffatom enthalten, z.B. Dimethylsulfoxid (im folgenden als DMSO abgekürzt). In der Erfindung sind insbesondere Ethylencarbonat und Propylencarbonat als aprotisches polares Lösungsmittel bevorzugt. Die chemischen Formeln und die relative Dielektrizitätskonstante dieser organischen Verbindungen sind in Tabelle 1 gezeigt. Solche für Methylalkohol, Ethylalkohol und Wasser sind ebenso als Referenz gezeigt.

TABELLE 1

<u>Organische Verbindung</u>	<u>Chemische Formel</u>	Relative Dielektrizitätskonstante*
DMF	$\text{HCO-N(CH}_3)_2$	36,71 (25°C)
DMA	$\text{CH}_3\text{CO-N(CH}_3)_2$	37,78 (25°C)
Ethylencarbonat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O} \\   \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-O} \quad \text{C=O} \end{array}$	89,6 (40°C)
Propylencarbonat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-O} \\   \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-O} \quad \text{C=O} \end{array}$	69,0 (23°C)
DMSO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{S-O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	48,9 (20°C)
Methylalkohol	$\text{CH}_3\text{OH}$	33,1 (25°C)
Ethylalkohol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	23,8 (25°C)
Wasser	$\text{H}_2\text{O}$	80,1 (20°C) 78,3 (25°C)

Anmerkung: \* Gemäß Yozai Handbook, 1. Ausgabe, Kodansha (1976)

Die Quellkraft der Smektit-Tone mit einer wäßrigen Elektrolytlösung kann durch irgendeines der folgenden Verfahren (1) bis (4) bewertet werden:

- 1) Eine Tonpulverprobe mit einem Gewicht von 2 g wird in kleinen Anteilen zu 100 ml einer wäßrigen Elektrolytlösung zugegeben und man läßt diese sedimentieren. Das Volumen der Probe nach 24 Stunden wird als Indikator für die Quellkraft verwendet. Der Test wird in Einklang mit dem Testverfahren von Quellpulver-Bentonit, spezifiziert durch U.S. Pharma-

copeia National Formulary (USP XXII, NFXVII, S. 1902, 1990), durchgeführt.

- 2) Eine Tonpulverprobe von 2 g Gewicht wird zu 100 ml einer wäßrigen Elektrolytlösung zugegeben, und anschließend wird sorgfältig geschüttelt. Das Volumen des Sediments, nach 24 Stunden stehenlassen, wird abgelesen.
- 3) Ein Flüssigkeitslimit für eine Tonprobe wird gemessen unter Verwendung einer wäßrigen Elektrolytlösung im Einklang mit dem Testverfahren für Flüssigkeitslimit für Erde, spezifiziert in ASTM D4318-84 (entsprechend JIS A-1205 (1990)).
- 4) Eine Dispersion oder eine Suspension einer Tonprobe wird hergestellt mittels eines Rührers, und die Viskositätsänderung wird gemessen. Zusätzlich wird die Dispersion oder Suspension einer Filtration bei konstantem Druck unterzogen, und die Filtrationsgeschwindigkeit wurde untersucht, um eine Information bezüglich der Dispergierfähigkeit zu erhalten.

Die Menge des zu verwendenden aprotischen polaren Lösungsmittels kann nicht allgemein spezifiziert werden, da sie in Abhängigkeit von der Art und Konzentration des Elektrolyts der Elektrolytlösung variiert, ebenso von der Art und Weise der Zugabe des aprotischen polaren Lösungsmittels. Ohne Begrenzung wird das aprotische polare Lösungsmittel gewöhnlich in einer Menge von wenigstens 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise wenigstens 10 Gew.-Teilen, insbesondere 10 bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Smektit-Tone, verwendet.

Die wäßrige Elektrolytlösung, welche in der Erfindung verwendet werden kann, schließt wäßrige Lösungen ein, enthaltend verschiedene Elektrolyte, wie Meerwasser, Zementaufschlammung, Urin und eine wäßrige Säure- oder Alkalilösung.

Das aprotische polare Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen existiert im interlaminairen Raum von Smektitkristallschichten, zusammen mit einem anorganischen Elektrolyt, aufgrund seines aprotischen polaren Lösungsmittelleffekts und entwickelt eine Assoziation auch mit Wassermolekülen über eine dipolare Assoziation ohne Freisetzen eines Protons und schwächt dabei die elektrostatische Anziehung zwischen Kationen und den Smektitkristallschichtoberflächen ab. Als Ergebnis zeigt der Smektit ein osmotisches Quellen in einer wäßrigen Elektrolytlösung.

Die Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf die Beispiele genauer erläutert, jedoch ist zu verstehen, daß die Erfindung nicht darauf beschränkt ist. Sämtliche Teile und Prozente sind auf das Gewicht bezogen, falls keine andere Angabe vorhanden ist.

#### BEISPIEL 1

In einen Mörtelmischer wurden 400 g Portland-Zement und 100 g Bentonit ("Asama", hergestellt von Hojun Kogyo Co., Ltd.) eingefüllt. Nach 5-minütigem Rühren wurde 1,0 l Leitungswasser zugegeben, und das Rühren wurde 5 Minuten fortgesetzt. Eine vorbeschriebene Menge einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung aus Ethylencarbonat wurde zugegeben und es wurde weiterhin gerührt. Die Viskositätsänderung im Verlauf der Zeit wurde mittels eines Trichter-Viskosimeters gemessen. Die erhaltenen Er-

gebnisse sind in Tabelle 2 unten gezeigt. Wie aus den Ergebnissen gemäß Tabelle 2 ersichtlich ist, aktiviert die Zugabe von Ethylencarbonat zu einer Zementaufschlammung, welche Bentonit enthält, den Bentonit, um dessen Quellkraft hervorzu- bringen. Es ist auch ersichtlich, daß die Haltbarkeitsdauer einer Zementaufschlammung gesteuert werden kann durch Einstellen der Zugabemenge an Ethylencarbonat. Die in Beispiel 1 gezeigte Ausführungsform ist besonders wirksam als bentonitreiche Formulierung für Zementbrei.

TABELLE 2

Zugabe Zeit (h)	Trichter-Viskosität (s/500 ml, 25°C) Zugabemenge an Ethylencarbonat (g)				
	0	10	20	30	30*
0	21,1	22,6	21,2	22,4	20,1
0,5	-	24,3	23,1	26,0	-
1,0	21,2	24,0	23,2	26,9	19,9
1,5	-	24,0	23,4	27,1	-
2,0	22,0	24,0	23,4	27,4	20,3
2,5	-	24,2	23,8	27,7	-
3,0	22,7	24,5	24,0	28,3	20,1
3,5	-	25,1	24,3	29,3	-
4,0	24,1	25,4	keine Fluidität	30,3	20,1
4,5	-	26,6		34,1	-
5,0	26,1	27,4		39,7	20,2
5,5	-	28,7		keine Fluidität	-
6,0	30,4	30,6			20,3
6,5	31,5	33,4			-
7,0	33,7	37,9			20,1
7,5	38,8	44,5			-
8,0	42,3	keine Fluidität			20,2
8,5	keine Fluidität				20,2

Anmerkung: \* ohne Bentonit

BEISPIEL 2

Zu 1000 g eines 8 Gew.-% Wasser enthaltenden Bentonits ("Superclay", hergestellt von Hojun Kogyo Co., Ltd.), hergestellt in Wyoming, USA, wurden 450 ml Wasser und eine vorbeschriebene Menge 1,4-Dioxan, Ethylenglykol, Formamid, N-Methylformamid, DMF, DMA, Acetamid oder Propylencarbonat zugegeben. Nach sorgfältigem Mischen wurde die Mischung durch einen Extrudiergranulator durchgeleitet, in einem elektrischen Gebläsetrockner bei einer konstanten Temperatur von 60°C getrocknet und zu 200

mesh in einer Micron-Bantam-Mühle (hergestellt von Hosokawa K.K.) pulverisiert. Die Quellkraft des resultierenden Pulvers, gemessen in künstlichem Meerwasser, mit folgender Zusammensetzung wird in Tabelle 3 unten gezeigt.

Zusammensetzung des künstlichen Meerwassers

Natriumchlorid	2,453 Gew.-%
Magnesiumchlorid	0,520 Gew.-%
Calciumchlorid	0,116 Gew.-%
Kaliumchlorid	0,0695 Gew.-%
Natriumsulfat	0,409 Gew.-%
Natriumhydrogencarbonat	0,0201 Gew.-%
Kaliumbromid	0,0101 Gew.-%
Elektrische Leitfähigkeit	45300 $\mu\text{S/cm}$ (25°C)
pH	7,85 (25°C)

TABELLE 3

<u>Organische Verbindung</u>	<u>Quellkraft von Bentonit (ml/2 g Ton)</u> <u>Zugabemenge der organischen Verbindung</u> <u>(Teil/100 Teile Bentonit)</u>			
	<u>0</u>	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>30</u>
Blank	13,5	-	-	-
1,4-Dioxan	-	10,2	10,2	10,2
Ethylenglykol	-	12,0	12,0	12,5
Formamid	-	12,9	12,5	12,0
N-Methylformamid	-	13,9	14,0	14,3
DMF	-	26,2	25,5	22,0
DMA	-	20,2	24,0	22,5
Acetamid	-	14,2	15,2	14,4
Propylencarbonat	-	18,2	27,5	32,0

Wie aus den Ergebnissen gemäß Tabelle 3 ersichtlich ist, zeigt nur der Ton, welcher mit einem aprotischen polaren Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstante als



diejenige von Alkohol behandelt wurde, d.h. DMF, DMA oder Propylencarbonat, eine hohe Quellkraft besitzt.

### BEISPIEL 3

Ein Flüssigkeitslimit von Bentonit, welcher mit 30% Propylencarbonat wie in Beispiel 2 behandelt und hergestellt wurde, und nicht behandelter Bentonit wurde unter Verwendung natürlichen Meerwassers, abgenommen bei Teradomari Seashore, Niigata, Japan (elektrische Leitfähigkeit: 48500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ( $12^\circ\text{C}$ ); pH: 8,3 ( $14^\circ\text{C}$ ); nicht flüchtiger Anteil: 3,69%) gemessen. Als Ergebnis betrug das Flüssigkeitslimit von nicht behandeltem Bentonit 218%, während dasjenige von Bentonit, welcher mit 30% Propylencarbonat behandelt wurde, 401% betrug, wodurch nachgewiesen ist, daß der aktivierte Bentonit gemäß der Erfindung ein hohes Flüssigkeitslimit besitzt und als weitgehend quellbarer Bentonit dient.

Der erfindungsgemäße aktivierte Bentonit mit einem hohen Flüssigkeitslimit in Meerwasser ist nützlich als Bodenstabilisator zur Schaffung von wasserundurchlässigem Boden in Küstengebieten.

### BEISPIEL 4

Zu 500 ml Meerwasser aus der See von Japan wurden jeweils 60 g der behandelten Bentonitproben, hergestellt gemäß Beispiel 2, zugegeben, und zum Vergleich wurde das gleiche wie in Beispiel 2 verwendete unbehandelte Bentonit eingesetzt und die Mischung wurde in einem Hamilton-Beach-Mischer (hergestellt von Hamilton Beach Inc.; Hochgeschwindigkeitsrotationsmischer) für 20 Minuten gerührt, um eine Suspension herzustellen. Die Viskosi-

tät der Suspension wurde mit einem Fann-Viskosimeter ("Model 35 SA", hergestellt von Fann Instrument Corp.) bei 600 UpM und 25°C gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

TABELLE 5

<u>Probe</u>	<u>Scheinbare Viskosität (600 UpM, 25°C) (cP)</u>
Nicht behandelter Bentonit	4,8
Bentonit, behandelt mit 20% Propylencarbonat	37,1
Bentonit, behandelt mit 10% DMF	17,5
Bentonit, behandelt mit 20% DMA	23,0

Die aktivierten Bentonit-Formulierungen gemäß Beispiel 4 sind nützlich als Stabilisator beim Bohren in Küstengebieten, wo das Grundwasser mit Meerwasser kontaminiert ist.

BEISPIEL 5

Zu 60 g Bentonit ("Superclay", hergestellt von Hojun Kogyo K.K.), hergestellt in Wyoming, wurden 18 g DMSO zugegeben und darin absorbiert. Der behandelte Bentonit wurde zu 500 ml Meerwasser aus der See von Japan zugegeben, und die Mischung wurde in einem Hamilton-Beach-Mischer für 20 Minuten gerührt, um eine Suspension herzustellen. Zum Vergleich wurde eine Suspension aus nicht behandeltem Bentonit hergestellt. Die Messung der scheinbaren Viskosität und eine Filtrationsuntersuchung wurden im Einklang mit dem Bentonit-

Untersuchungsverfahren, welches durch U.S. Petroleum Institute spezifiziert ist, durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

TABELLE 6

	<u>Scheinbare Viskosität*</u> (cP)	<u>Filtrat**</u> (ml)
DMSO-behandelter Bentonit	12,0	31
Nicht behandelter Bentonit	5,0	47

Anmerkung: \*: gemessen bei 600 UpM, 25°C

\*\*: filtriert bei 25°C, 7 kg/cm<sup>2</sup> für 30 Minuten

Die Ergebnisse gemäß Tabelle 6 zeigen klar die Verbesserungen der Erfindung bezüglich der Viskosität und des Filtrationswiderstands der Suspension.

BEISPIEL 6

20 g Portland-Zement und 25 ml Leitungswasser wurden gemischt durch sorgfältiges Rühren für 1 Minute zur Herstellung einer Zementaufschlammung. 5 g eines synthetischen Silikats vom Smektit-Typ ("Laponite RD", hergestellt von Laporte Industries, Ltd., U.K.) wurden zugegeben, und nachfolgend wurde sorgfältig gerührt, um eine Portland-Zement-Laponit-Aufschlammung herzustellen. Diese Aufschlammung wurde als blank verwendet.

Eine Aufschlammung mit der gleichen Zusammensetzung wurde hergestellt und 1 g Propylencarbonat wurden zugegeben. Die Mi-

schung wurde gerührt und die Änderung der Viskosität im Verlauf der Zeit wurde geprüft. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 unten gezeigt. Wie aus den Ergebnissen gemäß der Tabelle 7 ersichtlich ist, wird Laponit deaktiviert in der Zementaufschlammung und zeigt ein bemerkenswertes Quellen, wodurch schnell eine Pastenbildung der Aufschlammung erreicht wird.

TABELLE 7

	<u>Viskosität der Aufschlammung* (cP, 23°C)</u>		
	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>	<u>120 min</u>
Blank (nicht behandelt)	1250	4100	4500
Synthetisches Silikat vom Smektit-Typ, be- handelt mit Propylen- carbonat	5100	9500	∞ (pastös ohne Fluidität)

Anmerkung:\* gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter, hergestellt von Toyko Keiki K.K. bei 6 UpM

Eine Aufschlammung, welche hergestellt wurde durch sorgfältiges Rühren einer Mischung aus 20 g des obigen Zements und 25 ml Leitungswasser für 1 Minute und anschließendem Zugabe von 1 g Propylencarbonat, besaß eine Viskosität von 400 cP nach 120 Minuten. Dies verifiziert klar, daß Propylencarbonat nicht dazu dient, die Viskosität einer Zementaufschlammung zu erhöhen, sondern Laponit zu aktivieren.

BEISPIEL 7

20 Teile Propylencarbonat wurden in 100 Teile synthetisches Silikat-Laponit RD vom Smektit-Typ auf gleiche Weise wie in Beispiel 2 absorbiert. 5 g des resultierenden aktivierten synthetischen Silikats wurden zu einer Zementaufschlämmung zugegeben, bestehend aus 20 g Portland-Zement und 25 ml Wasser, auf gleiche Weise wie in Beispiel 6, und nachfolgend wurde gerührt. Die Mischung war in einem aufgeschlämmten Zustand für 10 Minuten seit der Zugabe. Danach stieg die Viskosität der Mischung an und nach 18 Minuten seit der Zugabe wurde die Mischung zu einer Mörtelpaste ohne Fluidität und konnte mit einer Spatel angewandt werden.

BEISPIEL 8

Die Quellkraft der mit Propylencarbonat aktivierten Bentonitproben, die in Beispiel 2 hergestellt wurden, wurde in wäßriger 1 N Schwefelsäurelösung gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8 unten gezeigt.

TABELLE 8

	<u>Quellkraft von Bentonit (ml/2 g Ton)</u>			
	<u>Zugabemenge an Propylencarbonat</u>			
	<u>(Teil/100 Teile Bentonit)</u>			
	<u>0</u>	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>30</u>
Superclay (unbehandelter Bentonit)	15,5	-	-	-
Aktivierter Bentonit	-	28,5	30,5	32,0

Es ist aus den Ergebnissen in Tabelle 8 ersichtlich, daß der erfindungsgemäße aktivierte Bentonit eine hohe Quellkraft selbst in einer wäßrigen 1 N Schwefelsäurelösung zeigt.

Anschließend wurde die Quellkraft der gleichen Proben in einer wäßrigen 0,5 N Natriumhydroxidlösung auf gleiche Weise wie oben beschrieben gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 9 gezeigt.

TABELLE 9

	<u>Quellkraft von Bentonit (ml/2 g Ton)</u>			
	<u>Zugabemenge an Propylencarbonat</u> <u>(Teil/100 Teile Bentonit)</u>			
	<u>0</u>	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>30</u>
Superclay (unbehandelter Bentonit)	10,0	-	-	-
Aktivierter Bentonit	-	21,5	23,8	27,0

Es ist aus den obigen Resultaten ersichtlich, daß der erfindungsgemäße aktivierte Bentonit eine hohe Quellkraft selbst in einer starken wäßrigen alkalischen Lösung zeigt.

Daher ist der erfindungsgemäße aktivierte Bentonit nützlich als Gelatinierungsmittel oder Verdicker für ein Oberflächenbehandlungsmittel für Metalle oder Farbentfernungsmittel.

BEISPIEL 9

Urin aus Viehbestand oder Haustieren besteht aus einer wäßrigen Lösung mit darin gelösten großen Mengen verschiedener Elektrolytarten. Daher stellten die Erfinder eine Testflüssig-

keit her, welche Urin von Haustieren (künstlichen Urin) simulierte, und, wie unten beschrieben, prüften die Quellkraft und das Flüssigkeitslimit von in Beispiel 2 hergestelltem Bentonit, welcher mit 30% Propylencarbonat behandelt war, und von unbehandeltem Bentonit unter Verwendung der Testflüssigkeit. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 10 gezeigt. Es ist ersichtlich, daß der behandelte Bentonit eine bemerkenswert höhere Quellkraft und höheres Flüssigkeitslimit im künstlichen Urin aufwies. Diese Ergebnisse zeigen, daß der erfindungsgemäße behandelte Bentonit als Absorbiermittel für Abfallkörperflüssigkeiten, wie Urin von Haustieren, ist.

TABELLE 10

	<u>Quellkraft</u> (ml/2 g)	<u>Flüssigkeitslimit</u> (%)
Nicht behandelter Bentonit	17,5	317
Bentonit, behandelt mit 30% Propylen- carbonat	25,0	451

Herstellung des künstlichen Urins:

Zusammensetzungen von Urin verschiedener Tiere sind beispielsweise in Furuizumi Iwao (Hg.), Jui Seirikagaku, S. 302, Bun-eido Shuppan (1988), J.J. Kaneko (Hg.), Clinical Biochemistry of Domestic Animals, 3. Aufl. (übersetzt ins Japanische unter Anleitung von Kubo Shuichiro), S. 881, Kindai Shuppan (1988), und J.J. Kaneko (Hg.), Clinical Biochemistry of Domestic Animals, 4. Aufl., S. 900, Academic Press (1989), beschrieben. Unter Bezugnahme auf diese Veröffentlichungen wurde der im obigen Test verwendete künstliche Urin wie folgt hergestellt.

23 17.05.00

Calciumchlorid (0,052 g), 0,248 g Magnesiumchlorid, 57,6 g Natriumdihydrogenphosphat, 8,3 g 29%iger wäßriger Ammoniak und 20 g Harnstoff wurden in destilliertem Wasser gelöst und auf einen 1 l aufgefüllt. Der resultierende künstliche Urin besaß eine elektrische Leitfähigkeit von 27600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (23°C) und einen pH von 6,6 (23°C).

Die Erfindung mit oben erwähntem Aufbau führt zu folgenden Effekten.

In der Stufe, bei welcher pulverisierter Smektit-Ton, wie Bentonit, direkt zu einer Zementaufschlammung zugegeben wird, wird ein Quellen verhindert, aufgrund des hochkonzentrierten alkalischen Elektrolyts, der aus dem Zement eluiert wird und in Form ausgefällter Teilchen mit der Zementaufschlammung gemischt wird, während die Viskosität niedrig bleibt. Daher kann eine Zementaufschlammung mit einem hohen Smektit-Tongehalt hergestellt werden. Eine nachfolgende Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Zementaufschlammung schafft einen Smektit-Ton-reichen Zementbrei, dessen Haltbarkeitsdauer im Pott (pot life) willkürlich gesteuert wird. Für diese Art der Verwendung ist es möglich, eine Trockenmischung von Zement und gepulvertem Smektit-Ton der Seite der Konstruktion zuzuführen.

Beim Bohren in Küstengebieten kann eine Stabilisierungsflüssigkeit hergestellt werden unter Verwendung von Meerwasser oder Grundwasser, welches mit Meerwasser kontaminiert ist, was herkömmlich unmöglich war.

Geosynthetische Ton-Zwischenlagen, die als Wasserbarriere oder als wasserbeständiges Material im zivilen Ingenieurbau verwenden



det werden, waren gegen einen Angriff von Salzlauge, wie Meerwasser, ungenügend.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen aktivierten Tons als Zwischenlagenmaterial (liner material) schafft vollständig wasserundurchlässige geosynthetische Ton-Zwischenlagen.

Das Mischen des erfindungsgemäßen aktivierten Tons mit dem Boden macht den Boden vollständig für eine Salzlösung undurchlässig.

Die Verwendung von reinem Smektit, erhalten durch nasse Ultrazentrifugierung, als Smektit-Ton ermöglicht es, die Gelbildung oder das rheologische Verhalten verschiedener Elektrolytlösungen in der chemischen Feinindustrie zu steuern.

Die Anwendung der Erfindung führt zu verbesserten Ergebnissen in den industriellen Gebieten, wo die Verwendung von Smektit-Tonen aufgegeben wurde, aufgrund der Schwierigkeit, ein weitgehendes Quellen oder eine kolloidale Dispersion in einer Elektrolytlösung aufgrund des hydrophoben kolloidalen Charakters der Tone zu erhalten.

17.08.00

Patentanmeldung Nr.  
95 112 890.9  
Veröffentlichung Nr.  
0 718 237  
Hojun Kogyo Co., Ltd.  
M 3636 DE/III/hn

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Quellen und/oder Dispergieren eines Smektit-Tons in einer wäßrigen Elektrolytlösung, umfassend das Behandeln (Aktivieren) des Smektit-Tons mit wenigstens einem aprotischen polaren Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen und anschließendes Zugabe des behandelten (aktivierten) Smektit-Tons zu der wäßrigen Elektrolytlösung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das aprotische polare Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Dimethylsulfoxid.
3. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Smektit-Ton ein synthetisches Silikat mit einer Smektit-Struktur ist.
4. Verfahren zum Quellen und/oder Dispergieren eines Smektit-Tons in einer wäßrigen Elektrolytlösung, umfassend das Zugabe zu der wäßrigen Elektrolytlösung von wenigstens einem aprotischen polaren Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen und anschließendes Zugabe des Smektit-Tons.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin das aprotische polare Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Dimethylsulfoxid.
6. Verfahren nach Anspruch 4, worin der Smektit-Ton ein synthetisches Silikat mit einer Smektit-Struktur ist.
7. Verfahren zum Quellen und/oder Dispergieren eines Smektit-Tons in einer wäßrigen Elektrolytlösung, umfassend das Zugabe des Smektit-Tons zu der wäßrigen Elektrolytlösung und anschließendes Zugabe zu der Suspension des Smektit-Tons von wenigstens einem aprotischen polaren Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, worin das aprotische polare Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Dimethylsulfoxid.
9. Verfahren nach Anspruch 7, worin der Smektit-Ton ein synthetisches Silikat mit einer Smektit-Struktur ist.
10. Ein in einer wäßrigen Elektrolytlösung gequollener und/oder dispergierter aktivierter Smektit-Ton, worin der Ton erhalten ist durch Behandeln eines Smektit-Tons mit

wenigstens einem aprotischen polaren Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als diejenige von Alkoholen.

11. Aktivierter Smektit-Ton nach Anspruch 10, worin das aprotische polare Lösungsmittel mit einer höheren relativen Dielektrizitätskonstanten als solche von Alkoholen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Dimethylsulfoxid.
12. Aktivierter Smektit-Ton nach Anspruch 10 oder 11, worin der Smektit-Ton ein synthetisches Silikat mit einer Smektit-Struktur ist.